

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292504

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/00
C08F 2/06
C08F 4/16
C08F 10/10
C08F297/08

(21)Application number : 2002-102626

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.2002

(72)Inventor : TERASAWA NOBURU
UEJIMA KENJI
AONO MASAYUKI
FURUKAWA NAOKI

(54) METHOD FOR PRODUCING ISOBUTYLENE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing an isobutylene-based polymer and its derivative having a low degree of dispersion and desired molecular structure by controlling a reaction rate and suppressing abrupt heat generation.

SOLUTION: The method for producing the isobutylene-based polymer comprises adding a polymerization catalyst and an electron donor dividedly one after another, respectively to a solution containing an isobutylene monomer and a polymerization initiator. The method for producing the isobutylene-based block copolymer comprises reacting the isobutylene-based polymer with a cationic polymerizable monomer different from isobutylene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292504

(P2003-292504A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト*(参考) |
|------------------------------|--------|---------|------------------|
| C 0 8 F | 2/00 | C 0 8 F | 2/00 A 4 J 0 1 1 |
| | 2/06 | | 2/06 4 J 0 1 5 |
| | 4/16 | | 4/16 4 J 0 2 6 |
| | 10/10 | | 10/10 4 J 1 0 0 |
| | 297/08 | | 297/08 |
| 審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2002-102626(P2002-102626)

(22) 出願日 平成14年4月4日 (2002. 4. 4)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 寺沢 宣

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17

(72) 発明者 上島 健二

兵庫県神戸市灘区摩耶海岸通1-3-1-307

(72) 発明者 青野 正幸

兵庫県加古川市加古川町中津731-17

(72) 発明者 古川 直樹

兵庫県姫路市御立中2-12-25-6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソブチレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反応速度を制御して急激な発熱を抑制することにより、分散度が小さく、所望の分子構造を有するイソブチレン系重合体とその誘導体を効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 イソブチレンモノマーと重合開始剤が含まれる溶液に、重合触媒と電子供与剤をそれぞれ分割して逐次添加することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法であり、さらには、イソブチレンとは別のカチオン重合性モノマーを添加してイソブチレン系重合体と反応させることを特徴とするイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法により達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】イソブチレンモノマーと重合開始剤が含まれる溶液に、重合触媒と電子供与剤をそれぞれ分割して逐次添加することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項2】重合触媒と電子供与剤をそれぞれ2～5回の範囲で分割して逐次添加する請求項1に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項3】重合開始剤が、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン及び1,3,5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項4】重合触媒が、 $TiCl_4$ である請求項1に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項5】電子供与剤が、ビリジン、2-メチルビリジン、トリメチルアミン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル及びチタンテトライソプロポキシドからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項6】電子供与剤が、2-メチルビリジン及び/又はジメチルアセトアミドである請求項1に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項7】重合触媒の添加量の合計が、開始剤量を基準にして0.1～1000倍のモル数の割合である請求項1～4のいずれかに記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項8】重合触媒の添加量の合計が、開始剤量を基準にして0.5～500倍のモル数の割合である請求項1～4のいずれかに記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項9】重合触媒の添加量の合計が、イソブチレンモノマー量を基準として0.0001～10倍のモル数の割合である請求項1～4に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項10】重合触媒の添加量の合計が、イソブチレンモノマー量を基準として0.001～1倍のモル数の割合である請求項1～4に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項11】電子供与剤の添加量の合計が、反応溶液中に存在する重合触媒量を基準として0.01～1倍量となる請求項1～6のいずれかに記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項12】電子供与剤の添加量の合計が、反応溶液中に存在する重合触媒量を基準として0.02～0.5倍量となる請求項1～6のいずれかに記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項13】重合反応に用いる重合触媒全量の半分以上

上を1回目に添加することにより重合を開始させる請求項1～4のいずれかに記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項14】請求項1～13のいずれか1項に記載の方法で得たイソブチレン系重合体を含む液に、イソブチレンとは別のカチオン重合性モノマーを添加してイソブチレン系重合体と反応させることを特徴とするイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項15】イソブチレンとは別のカチオン重合性モノマーが、芳香族ビニル化合物である請求項14に記載のイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項16】イソブチレンとは別のカチオン重合性モノマーが、スチレンである請求項15に記載のイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イソブチレン系重合体およびイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、重合時に反応速度を制御して急激な発熱を抑制する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソブチレン系重合体は粘弾性、耐候性、気体透過遮断性などに優れた液状ゴムである。イソブチレン系重合体を架橋反応させればゴム状の硬化物となり、コーティング材、建築用シーリング材、電子材料用封止材などの用途に供される。

【0003】またイソブチレン系重合体に、例えば芳香族ビニル化合物をブロック共重合させれば、常温でゴム状、加熱すると流動し加工成型が可能な熱可塑性エラストマーとなる。このイソブチレン系共重合体は、耐熱性、耐候性、制震性、ガスバリア性などの高機能性を有することができる。この特性を利用して、耐火発泡シート、制震材料、タイヤ改質剤などの用途に供される。

【0004】これらイソブチレン系重合体は、分子量分布が狭いほど粘度が低下するため、作業性が向上する。架橋反応させるための官能基を導入する場合には、出来るだけ全ての重合体に設計通りの割合で官能基を導入させる必要がある。また、イソブチレン系重合体とイソブチレン以外のモノマーをブロック共重合させる際には、出来るだけ全ての重合体が共重合するように制御することが望ましい。これらの要件を満たすイソブチレン系重合体を効率よく得るには、リビング重合の技術が有効である。

【0005】リビング重合とは、開始剤を起点とする重合反応が停止反応や連鎖移動反応などの副反応で妨げられることなく分子鎖が生長していく重合のことである。したがってリビング重合では、重合反応が同時に開始すれば分子量が均一な重合体を得ることかできる。さらに、重合体の末端は活性を保ち続けるので、特定の官能基を導入することや異種のモノマーを添加して共重合体

を合成することができます。重合の対象となるモノマー種に応じてリビングカチオン重合（例えば特開平7-292038、特開平8-53514）や、リビングアニオン重合（例えば特開平5-247199）、あるいはリビングラジカル重合（例えば特開平10-306106）などがある。

【0006】イソブチレンは代表的なカチオン重合性のモノマーであり、リビングカチオン重合の技術を用いたポリイソブチレンの製造が工業的規模で実施されてい

る。リビングカチオン重合では、カチオン重合性のモノマー以外に重合開始剤、重合触媒が使用され、さらに重合反応を安定化させる目的で電子供与剤が添加される。

【0007】リビングカチオン重合の成長末端は、常にカルボカチオンである必要はなく、重合反応中にカルボカチオンが対アニオンと結合して、非イオン的な状態になってもよい。リビングカチオン重合系では、イオン状態の末端（すなわちカルボカチオン）と非イオン状態の末端との平衡が保たれていることも多く、この場合、活性なカルボカチオン末端がモノマーと反応する。すなわちリビングカチオン重合には、厳密には擬リビング重合と分類されるものも含まれる。このようなリビングカチオン重合は極低温でおこなわれることが多く、触媒や添加剤についてもそれぞれの重合系に特有の工夫がなされている。イソブチレンのカチオン重合については、たとえば特開平7-292038（野田ら）では、重量基準平均分子量（Mw）と数基準平均分子量（Mn）の比である分散度（Mw/Mn）を評価した結果が1.09～1.38であり、特開平8-53514（前田ら）では同じく分散度が1.07～1.33であり、これらの系では分子量が均一な重合体が得られている。

【0008】従来からのリビングカチオン重合反応においては、攪拌槽型反応器に反応原料を全量仕込んで重合を開始させる、すなわち回分方式での重合であった。しかしながら、従来からの回分重合方式では重合反応開始直後に急激な反応熱を生じ、反応器内部の温度は上昇する。比較的小型の反応器であるならば、除熱はジャケット付反応器を用いれば容易であるが、工業的規模での生産を目指して反応器を大型化すると反応液あたりの伝熱面積が少なくなるため除熱は困難になる。カルボカチオンは温度が高いほど安定性が低い、除熱が不十分で温度が上昇すると、連鎖移動反応や重合停止反応などの副反応が進行しやすくなる。これら副反応が生じると、重合体末端への官能基導入を試みても官能化率が不十分となったり、ブロック共重合体を合成しようとしても単一成分からなる重合体が混入するなど、目的とする製品が得られない問題がある。

【0009】これらの理由のため重合反応開始直後には特に重点的に除熱を行う必要がある。反応熱除去の効率を高めるには、リフラックスコンデンサを設置したり、反応器内部に冷却コイルを取付けたり、大型冷凍機を用

いて大量のブラインを循環させたりするなど大掛かりな設備が必要となる。また、重合反応速度を低下させたり、重合性モノマー濃度を低くするなどの方法を適用すれば急激な反応は抑制されるが、その一方で生産性が大幅に低下する。これらは回分式の操作に特有な問題である。

【0010】回分重合方式の課題である急激な昇温を抑制する方式として、原料を連続的に反応器に供給し、反応液を連続的に排出させる、いわゆる連続重合方式がこれまでに提案されている。連続重合方式には流通式攪拌槽型反応器が1基もしくは複数基直列に連結されて用いられったり、あるいは流通管型反応器が用いられったりなどする(例えば米国特許第4568732号や特開平6-298843)。しかしながら、反応液の滞留時間分布の広がり起因して、得られる重合体の分散度が大きくなるという問題が懸念される。たとえば液状重合体製品では、平均分子量が同じでも、分散度の値により粘度が異なってくる。同じ数平均分子量(M_n)で分散度(M_w/M_n)が異なるということは、結局、重量平均分子量(M_w)が異なるということである。重合体の粘度は M_w の値によって決まるため分散度が大きくなると M_w が大きくなり、重合体の粘度が高くなって製品の取扱いが困難になる場合が多い。もうひとつの問題点は、連続重合方式は大規模かつ単一品種の生産向きであり、多品種の製造を行おうとすると、シャットダウンとスタートアップを高頻度で繰り返す必要があるので、品種切り替えの際には製品ロスが大量に生ずる。これらは、連続式の操作に特有な重要な問題である。

【0011】これら回分式、連続式以外の有効な重合形式として、攪拌槽型反応器に重合に使う原料の一部は回分で供給し、その他の原料は連続もしくは分割して供給する、いわゆる半回文式の方法が挙げられる。特開平8-337615では、触媒を分割添加することにより分子量分布の狭いイソブチレン系重合体の製造方法を示している。しかしながら単純に触媒を分割して添加すると、一括に添加する場合と比べて相対的に開始反応が遅くなるために、分子量分布が広くなったり開始剤以外から開始点からの重合が優先して進行するなど反応が十分に制御されない問題が生じる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応速度を制御して急激な発熱を抑制することにより、分散度が小さく、所望の分子構造を有するイソプレン系重合体とその誘導体を効率良く製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、リビングカチオン重合法を用い、イソブチレン系重合体とその誘導体の分子構造を制御する方法を鋭意検討した。その結果、分子構造を決定する重要な因子は反応温度であり、

反応温度を制御するためには、重合触媒と電子供与剤の添加方法を制御することが有効な方法であることを見出した。すなわち本発明は、イソブチレンモノマーと重合開始剤が含まれる溶液に、重合触媒と電子供与剤をそれぞれ分割して逐次添加することとを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法であり、前記した分割は、重合触媒と電子供与剤をそれぞれ2～5回の範囲で分割して逐次添加するのが好ましい。

【0014】また前記重合開始剤は、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンから選択される少なくとも1種の物質であるのが好ましく、重合触媒としては、 $TiCl_4$ であるのが好ましい。電子供与剤としては、ピリジン、2-メチルピリジン、トリメチルアミン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、チタンテトライソプロポキシドから選択される少なくとも1種の物質であるのが好ましい。

【0015】一方、本発明の別な方法としては、上記で得られたイソブチレン系重合体を含む液に、イソブチレンとは別のカチオン重合性モノマーを添加してイソブチレン系重合体と反応させることを特徴とするイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法であり、前記したイソブチレンとは別のカチオン重合性モノマーが、芳香族ビニル化合物であるのが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明を適用することができるリビングカチオン重合についてその詳細は、例えばJ.P.Kennedyらの著書(Carbo cationic Polymerization, John Wiley & Sons, 1982)やK.Matyjaszewskiらの著書(Cationic Polymerization, Marcel Dekker, 1996)に合成反応の記載がまとめられている。

【0017】(重合性モノマー)本発明のリビングカチオン重合に用いられるカチオン重合性モノマーとして、イソブチレン以外には、炭素数3～12のオレフィン、共役ジエン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。具体例としては、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、5-エチリデンノルボルネン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ビネン、インデン等が挙げられる。これらの中で、イソブチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、インデン、 β -ビネン、イソプレン、シクロペンタジエンなどが好適であ

る。

【0018】(重合開始剤)リビングカチオン重合の開始反応を効率的に行う方法として、3級炭素に結合した塩素原子を有する化合物や α 位に芳香環を有する塩素化合物などの化合物を重合開始剤として用いるイニファーマ法が開発されており(米国特許4276394号)、本発明にこの方法を適用することができる。イニファーマ法に用いる重合開始剤としてはその機能を発揮するものであれば良く、代表例として下記の構造を有するものを挙げるができる。

【0019】 $(X-CR^1R^2)_nR^3$

[式中、Xはハロゲン原子を、 R^1 、 R^2 は同一、または異なって、炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。 R^3 は炭素数1～20のn価の炭化水素基を表す。nは1～4の整数である]。

【0020】本発明に用いることのできる開始剤種については特開平7-292038(野田ら)に記載されているが、末端カチオンの安定性の観点から好ましい重合開始剤としては、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン(クミルクロライドともいう)、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン(p-DC C又はジクミルクロライドともいう)、1, 3, 5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン(TCC又はトリクミルクロライドともいう)とその誘導体等の芳香環を含んだ物質が上げられ、これらを単独あるいは混合物として使用することができる。これらの開始剤は1箇所もしくは複数個所の重合開始点を有するが、開始剤の重合開始点数が得られる重合体の一次構造に反映されるので目的とする重合体に合わせて開始剤を選ぶと良い。例えばp-DC Cのような二官能開始剤は二官能重合体を必要とするときに選定する事が出来る。その他に一官能、TCCなどの三官能、多官能の開始剤を必要に応じて用いる事が出来る。重合体の分子量を設定するには、重合開始剤1モルに対して概ね合成しようとする重合体分子量となる重量のモノマーの比率となるようにすればよい。例えば、開始剤1モルに対してモノマーを10000g添加すれば重合体を分子量は10000程度とすることができる。本発明の方法により製造される重合体の数平均分子量は特に限定されるものではないが、取扱い易い粘度や重合溶媒中への溶解度の観点から、通常500～300000、より好ましくは3000～200000である。

【0021】(重合触媒)本発明のリビングカチオン重合にはルイス酸触媒を用いる。その具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 BCl_3 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、エチルアルミニウムクロライド、 $SnBr_4$ などが挙げられる。これらの中で、特に $TiCl_4$ が取扱い易さ、重合活性の高さ、経済性などの点で好適である。

【0022】ルイス酸触媒の使用量の合計は、生長反応の観点からはイソブチレンモノマー量を基準として決定

すれば良く、開始反応の観点からは開始剤を基準として決定すれば良い。具体的には、ルイス酸触媒の添加量の合計をイソブチレンを基準として決定する場合には、イソブチレンモノマー量を基準として0.0001~10倍モル数とすることが好ましく、0.001~1倍モル数とすることがより好ましい。この範囲が生長反応を制御しやすいため好ましい。また、ルイス酸触媒の添加量の合計を開始剤量を基準にして決定する場合には、開始剤量を基準として0.1~1000倍のモル数とすることが好ましく、0.5~500倍のモル数とすることがより好ましい。この範囲が開始反応を制御しやすいため好ましい。

【0023】本発明においては、上記の重合触媒を分割して逐次添加して重合を開始させ、重合速度を制御する。本発明の方法は触媒を一括で全量添加する回分式と比べて急激な昇温を抑制でき、開始反応時の反応条件がマイルドになることにより副反応を抑制できる。重合を開始させる際に添加する触媒量が極端に少ないと開始反応速度が大幅に遅くなるため、重合を開始させる際に添加する触媒量は、全触媒量の半分以上とすることがより好ましい。さらに、後に残りの触媒を分割して逐次に添加することにより反応速度を高めて重合を進行させる。触媒の逐次的な添加において、その分割回数について特に制限しないが、あまり分割回数を多くしすぎると操作が煩雑になる割には本発明で得られる効果自体は変わらない結果となるため、利便性を総合的に考慮すると2~5回に分割して逐次に添加することが好ましい。反応による発熱が非常に小さいあるいは反応時間が非常に短い場合は分割回数は2回程度が良い。反応による発熱が非常に大きいあるいは反応時間が非常に長い場合は分割回数を3回よりも増やすのが良い。これら以外の、反応による発熱あるいは反応時間が一般的なレベルの場合は分割回数は3回程度が良い。2回目以降に添加する触媒の分割量について特に制限はしないが、反応が進行すると反応速度の低下が著しいので、2回目よりも3回目、3回目よりも4回目に添加する触媒量が多くなるように分割するのが良い。添加のタイミングについて特に制限しないが、反応速度が低下してきた時、すなわち触媒を添加して反応液温度が一旦上昇して、その後再び温度が下がり始めた時期に添加するのが良く、具体的には2回目以降の追加は重合時間の1/3以上が経過してから行うのが好ましい。また、触媒の連続的な添加を行う際の添加流量については特に制限しない。

【0024】(電子供与剤)リビングカチオン重合をおこなう際、連鎖移動反応やプロトン開始反応などの副反応を抑制して良好な重合体を得るための付加的な改善策として、電子供与剤を用いることが報告されている(特開平2-245004、特開平1-318014、特開平3-174403)。本発明においては電子供与剤を用いる必要がある。使用する電子供与剤としてはビリジ

ン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。具体例として、ビリジン、2-メチルビリジン(ピコリンまたは α -ピコリンと略記)、トリメチルアミン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、チタンテトライソプロポキシドなどを使用することが好ましく、取扱い易さや経済性の観点から、2-メチルビリジンもしくはジメチルアセトアミドが特に好ましい。

【0025】電子供与剤は触媒の活性を制御し、反応の安定性を保つために添加されるものであるため、電子供与剤の添加量は反応液中に存在する重合触媒量を基準にすると良い。本発明における電子供与剤の添加量については、反応溶液中に存在する電子供与剤の量が反応溶液中に存在する重合触媒量を基準として0.01~1倍量となるように制御することが好ましく、0.02~0.5倍量となるように制御することがより好ましい。電子供与剤の量が少なすぎると副反応が多くなる傾向があり、プロトン開始反応や連鎖移動反応等の副反応が起こることによって分散度が大きくなったり、重合体末端への官能基の導入が設計通りに行われななどの問題が起こる。逆に電子供与剤が多すぎるとカチオン重合反応が著しく遅くなり、生産性が低下する。したがって、触媒を分割して逐次添加する本発明では、電子供与剤も分割して逐次添加し、反応液中の電子供与剤と触媒との比が上記の範囲になるように操作する必要がある。

【0026】(反応温度)本発明のリビングカチオン重合の反応温度は-90~-30℃の範囲とすることが好ましい。比較的高い温度条件では反応速度が遅く、連鎖移動反応などの副反応が起こるので、-30℃よりも低い温度に保つことがより好ましい。しかし反応温度が-90℃より低いと反応に関与する物質(原料又は重合体)が析出する場合がある。

【0027】(反応溶媒)本発明のリビングカチオン重合では反応溶媒を用い、ハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素、および芳香族炭化水素からなる群から選ばれる単独溶媒または、それらの混合溶媒を用いることができる(特開平8-53514)。

【0028】ハロゲン化炭化水素としては、クロロホルム、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、n-プロピルクロライド、n-ブチルクロライド、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2,2-ジメチルブタン、1-クロロ-3,3-ジメチルブタン、1-クロロ-2,3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサ

ン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらの中から選ばれる溶剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。

【0029】脂肪族炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンが好ましく、これらの中から選ばれる溶剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。

【0030】また、芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンが好ましく、これらの中から選ばれる溶剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。

【0031】とりわけハロゲン化炭化水素と脂肪族炭化水素の混合溶媒、芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の混合溶媒は、反応制御および溶解度の観点からより好適に使用される。

【0032】例えば、*n*-ブチルクロライドと脂肪族炭化水素を混合して溶媒とする場合は、混合溶剤中の*n*-ブチルクロライドの含有量は特に限定されるものではないが、一般的には10～100重量%の範囲、より好ましくは50～100重量%の範囲とすることができる。

【0033】本発明の実施形態として反応溶媒を使用する場合には、得られる重合体の溶解度、溶液の粘度や除熱の容易さを考慮し、重合体の濃度が5～80重量%となるよう溶媒を使用することが好ましく、生産効率および操作性の観点からは10～60重量%となるよう使用することがより好ましい。

【0034】(不純物)本発明で用いる各種原料には、工業的もしくは実験的に入手できるものを使用することができるが、水やアルコール、塩酸など活性な水素を有する物質や、開始剤以外の3級炭素に結合した塩素原子を有する化合物が原料中に含まれているとこれらは不純物として副反応を発生させる原因となるため、あらかじめ極低濃度に精製する必要がある。また、反応操作中に外部からこれらの不純物が進入するのを防ぐ必要がある。目的とする重合体を効率よく得るためには不純物の総モル数を開始剤の重合開始点総数を基準にして1倍以下に抑制することが好ましく、0.5倍以下に抑制することがより好ましい。

【0035】(反応装置の操作)本発明の最大の特徴は、重合開始時には反応に用いる全量の重合触媒および電子供与剤を反応器に入れず、重合途中に重合触媒とともに電子供与剤を逐次的もしくは連続的に添加することである。重合に必要な触媒の全量を反応開始時に一度に添加すると触媒濃度が高くなりすぎ急激に温度上昇する

ため副反応が起こりやすい傾向になるので、触媒を分割して添加することにより重合反応開始時の昇温を抑制することは有効である。一般にリビングカチオン重合の反応温度は-90～-30℃の範囲で行われ、この低温域での除熱を行う冷凍機は高コストである場合が多く、製造設備における冷凍機プロセスのコストダウンの観点からも昇温を抑制することが極めて有効である。

【0036】一方、反応開始時に少量の触媒しか添加しない場合には、反応が進行して重合性モノマー濃度が低下すると重合反応速度が遅くなる。このため重合開始時に降に逐次的にもしくは連続的に触媒を追加する操作は、温度上昇と副反応を抑制しながら反応速度を早めて重合時間を短縮することができるため極めて有効である。

【0037】触媒と電子供与剤を長時間混合すると化学変化することがあるので、それぞれ分離して添加し、反応器内で混合することが好ましい。触媒および電子供与剤はそれぞれ任意の溶媒で希釈して反応器に添加することができる。希釈する溶媒種としては重合溶媒を用いるのが好ましい。触媒と電子供与剤の種類によっては凝固点が高めのものがあり、反応器内に添加した瞬間に凝固して反応液中に均一に分散しないことを防ぐためにあらかじめ溶媒で希釈して添加することは有効である。また、触媒と電子供与剤の使用量は一般的に少なく、添加量の制御が比較的困難なため、溶媒で希釈することによりその添加量の定量性を高めることは有効である。

【0038】(反応器)本発明では反応器の形態は特に限定しないが、攪拌槽型反応器が好ましい。その構造については特に制限を受けるものではないが、たとえばジャケット部での冷却が可能な構造を有し、反応器内に仕込んだ重合開始剤、モノマーおよび逐次的に供給される触媒、電子供与剤を均一に混合・反応させることのできる構造であることが好ましい。内部冷却コイルやリフラックスコンデンサー等の付帯設備を設けて冷却能力を向上させたり、邪魔板を設けて混合状態を良好にできる構造であっても良い。攪拌槽型反応器に用いられる攪拌翼としては、特に制限を受けるものではないが、反応液の上下方向の循環、混合性能が高いものが好ましく、重合・反応液粘度が数センチボイズ程度の比較的低粘度領域においては(多段)傾斜バドル翼、タービン翼などの攪拌翼、数10センチボイズから数100ボイズの中粘性領域ではマックスブレンド翼、フルゾーン翼、サンメラ-翼、H i -F ミキサー翼、特開平10-24230に記載されているものなど大型のボトムバドルを有する大型翼、数100ボイズ以上の高粘性領域では、アンカー翼、(ダブル)ヘリカルリボン翼、ログボーン翼などが好適に使用される。

【0039】(本発明の好ましい態様)本発明の好ましい方法としては、イソブチレンモノマーと重合開始剤が含まれる溶液に、重合触媒と電子供与剤をそれぞれ分割

して逐次添加する。前記した分割は、重合触媒と電子供与剤をそれぞれ2～5回の範囲で分割して逐次添加するのが好ましい。

【0040】モノマーとしてはイソブチレンのみを1種単独で用いても良いし、イソブチレンとともにイソブチレン以外のモノマーを併用しても良い。すなわちイソブチレンとともにイソブチレン以外のカチオン重合性モノマーをあらかじめ反応器に仕込んでおき上記操作を実施すれば、イソブチレンとイソブチレン以外のカチオン重合性モノマーがランダム共重合をした製品を得ることが可能である。

【0041】また前記重合開始剤は、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンから選択される少なくとも1種の物質であるのが好ましく、重合触媒としては、TiCl₄であるのが好ましい。電子供与剤としては、ピリジン、2-メチルピリジン、トリメチルアミン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、チタンテトライソプロポキシドから選択される少なくとも1種の物質であるのが好ましい。

【0042】また、本発明の方法によって得られるイソブチレン系重合体に引き続きイソブチレン以外のカチオン重合性モノマーを反応させてブロック共重合させることが可能である。ブロック共重合体を製造する場合は、芳香族ビニル化合物を主成分とするブロック(すなわち芳香族ビニル化合物を50重量%以上含有するブロック)を有するものであることが好ましく、芳香族ビニル化合物がスチレンであるものであることがより好ましい。

【0043】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を挙げて説明する。尚、各種測定分析方法は以下に行った。

【0044】(イソブチレン系重合体の分子量分布のピーク分子量(Mp)および分散度(Mw/Mn)クロロホルムを移動相とするポリスチレンゲルカラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた。

【0045】(引張強度)2mm厚プレスシートをダンベル3号型に打ち抜いてJIS K 6251に準拠した引張試験を行い求めた。

【0046】(反応液の昇温ピーク)反応液の温度はT型熱電対を用いてリアルタイムに測定した。ここでは、重合開始後の、イソブチレン重合時の反応液温度の最大値を反応液の昇温ピークとした。

【0047】(除熱負荷ピーク)ブライン入出の温度をT型熱電対を用いてリアルタイムに測定した。除熱負荷はブラインのジャケット付反応器入出の温度差、ブラインの比熱およびブラインの流量より算出した。ここでは、重合開始後の、イソブチレン重合時の除熱負荷の最

大値を除熱負荷ピークとした。

【0048】(実施例1)反応容器に溶媒としてブチルクロライド210ml、ヘキサン150ml、モノマーとしてイソブチレン50ml、開始剤としてp-DCC 0.18g、電子供与剤としてDMAc 0.07gを仕込む。反応容器の外周部にドライアイスエタノール浴をおいて攪拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 1.3mlを反応容器へ添加することによって反応を開始する。反応開始45分後にTiCl₄ 0.4mlとDMAc 0.02gを添加して重合反応を続行させる。さらに反応開始70分後にTiCl₄ 0.7mlとDMAc 0.04gを添加して重合反応を続行させる。反応終了後(120分後)に反応液を大量の水の中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。実験結果を表1に示す。

【0049】(比較例1)反応容器に溶媒としてブチルクロライド210ml、ヘキサン150ml、モノマーとしてイソブチレン50ml、開始剤としてp-DCC 0.18g、電子供与剤としてDMAc 0.13gを仕込む。反応容器の外周部にドライアイスエタノール浴をおいて攪拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 2.4mlを反応容器へ添加することによって反応を開始する。反応終了後(90分後)に反応液を大量の水の中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。実験結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

(表1)

| | PIBの Mp | 分散度 Mw/Mn | 反応液の昇温ピーク |
|------|------------|--------------|-----------|
| 実施例1 | 39400 | 1.17 | 約2℃ |
| 比較例1 | 37000 | 1.27 | 約4℃ |

*Mp、Mw、Mnの値はGPC分析により得た

上記実施例1、比較例1より明らかなように、本発明の方式では従来の方式と比べて発熱ピークを1/2程度に抑制出来る。また、製品重合体の分散度は小さくなり副反応が抑制できたことがわかる。

【0051】(実施例2)反応容器に溶媒としてブチルクロライド210ml、ヘキサン150ml、モノマーとしてイソブチレン50ml、開始剤としてp-DCC 0.18g、電子供与剤としてDMAc 0.07gを仕込む。反応容器の外周部にドライアイスエタノール浴をおいて攪拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 1.3mlを反応容器へ添加することによって反応を開始する。反応開始45分後にTiCl₄ 0.4mlとDMAc 0.02gを添加し

て重合反応を続行させる。さらに反応開始70分後にTiCl₄ 0.7mlとDMAc 0.04gを添加して重合反応を続行させる。イソブチレン反応終了後(120分後)にさらにモノマーとしてスチレン 15gを追加してブロック共重合反応をおこなった。反応終了後(90分後)に反応液を大量の水中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。得られた重合体の引張強度を測定した結果を表2に示す。

【0052】(比較例2) 反応容器に溶媒としてブチルクロライド 210ml、ヘキサン 150ml、モノマーとしてイソブチレン 50ml、開始剤としてp-DCC 0.18g、電子供与剤としてDMAc 0.13gを仕込む。反応容器の外周部にドライアイス-エタノール浴をおいて攪拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 2.4mlを反応容器へ添加することによって反応を開始する。イソブチレン反応終了後(90分後)にさらにモノマーとしてスチレン 15gを追加してブロック共重合反応をおこなった。反応終了後(90分後)に反応液を大量の水中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。得られた重合体の引張強度を測定した結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

(表2)

| | 引張強度 MPa | 反応液の昇温ピーク |
|------|-------------|-----------|
| 実施例2 | 13.7 | 約2℃ |
| 比較例2 | 12.2 | 約4℃ |

上記実施例2、比較例2より明らかなように、本発明の方式では従来の方式と比べて、製品重合体の引張強度が向上できる。

*

(表3)

| | PIBの Mp | PIBの分散 度 Mw/Mn | 引張強度 MPa | 反応液の昇温 ピーク |
|------|------------|-------------------|-------------|---------------|
| 実施例3 | 77000 | 1.16 | 18.2 | 約4℃ |
| 比較例3 | 78000 | 1.26 | 15.7 | 約7.5℃ |

*Mp、Mw、Mnの値はGPC分析により得た

上記実施例3、比較例3より明らかなように、本発明の方式では従来の方式と比べて、製品重合体の引張強度が向上でき、発熱ピークを1/2程度に抑制出来る。

【0057】(実施例4) ジャケット付反応容器に溶媒としてブチルクロライド 65kg、ヘキサン 34kg、モノマーとしてイソブチレン 15kg、開始剤としてp-DCC 0.05kg、電子供与剤としてDMAc 0.02kgを仕込む。冷凍機で冷却したブライ

*【0054】(実施例3) 反応容器に溶媒としてブチルクロライド 340ml、ヘキサン 240ml、モノマーとしてイソブチレン 140ml、開始剤としてp-DCC 0.29g、電子供与剤としてDMAc 0.13gを仕込む。反応容器の外周部にドライアイス-エタノール浴をおいて攪拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 2.8mlを反応容器へ添加することによって反応を開始する。反応開始50分後にTiCl₄ 1.1mlとDMAc 0.03gを添加して重合反応を続行させる。さらに反応開始75分後にTiCl₄ 1.0mlとDMAc 0.04gを添加して重合反応を続行させる。イソブチレン反応終了後(105分後)にさらにモノマーとしてスチレン 15gを追加してブロック共重合反応をおこなった。反応終了後(90分後)に反応液を大量の水中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。得られた重合体の引張強度を測定した結果を表3に示す。

【0055】(比較例3) 反応容器に溶媒としてブチルクロライド 340ml、ヘキサン 240ml、モノマーとしてイソブチレン 140ml、開始剤としてp-DCC 0.29g、電子供与剤としてDMAc 0.20gを仕込む。反応容器の外周部にドライアイス-エタノール浴をおいて攪拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 4.9mlを反応容器へ添加することによって反応を開始する。イソブチレン反応終了後(90分後)にさらにモノマーとしてスチレン 15gを追加してブロック共重合反応をおこなった。反応終了後(90分後)に反応液を大量の水中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。実験結果を表3に示す。

【0056】

【表3】

てスチレン 7 kgを追加してブロック共重合反応をおこなった。反応終了後(105分後)に反応液を大量の水中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。実験結果を表4に示す。

【0058】(比較例4)ジャケット付反応容器に溶媒としてブチルクロライド 65 kg、ヘキサン 34 kg、モノマーとしてイソブチレン 15 kg、開始剤としてp-DCC 0.05 kg、電子供与剤としてDM 10 Ac 0.035 kgを仕込む。冷凍機で冷却したブラインを反応容器のジャケットに循環させ、反応器内を攪*

(表4)

| | PIBの Mp | PIBの分散 度 Mw/Mn | 引張強度 MPa | 反応液の昇温 ピーク | 除熱負荷ピーク kcal/Hr |
|------|------------|-------------------|-------------|---------------|--------------------|
| 実施例4 | 74000 | 1.19 | 16.0 | 約2℃ | 約1800 |
| 比較例4 | 76000 | 1.23 | 13.5 | 約4℃ | 約3600 |

*除熱負荷はブラインの反応器出入の温度差より算出した

上記実施例4、比較例4より明らかなように、本発明の方式では従来の方式と比べて、製品重合体の引張強度が向上できる。また、昇温ピークが約1/2にでき、さらに除熱負荷ピークが約1/2にできるので、冷凍機プロセスの設備費コストダウンが見込める。

【0060】

【発明の効果】上記の実施例と比較例の結果でも示した※

* 拌混合しながら温度を-75℃とする。触媒としてTiCl₄ 1.6 kgを反応容器へ添加することによって反応を開始する。反応終了後(90分後)にさらにモノマーとしてスチレン 7 kgを追加してブロック共重合反応をおこなった。反応終了後(90分後)に反応液を大量の水中へ注ぎ込んで攪拌することによって洗浄し、有機相と水相を分離して触媒を除去した。さらに有機相中の揮発成分を除去して重合体製品を得た。用いたジャケット付反応容器と冷凍機は実施例3と同一である。実験結果を表4に示す。

【0059】

【表4】

※ように、本発明で提案したイソブチレン系重合体の製造方法を用いれば、従来の方法と比べて分子量分布の狭い重合体を得ることが出来る。このことは、得られる液状の重合体の粘度を低下させる効果があり、製品の取り扱い作業性に優れた特性を発現することができる。また、本発明の方法を用いれば、強度の高いイソブチレン系ブロック共重合体を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 AB03 BB02 BB08 BB09

HA03 HB03 HB22 HB24

4J015 DA16

4J026 HA02 HA29 HA32 HA39 HB05

HB06 HB29 HB32 HB39 HE01

4J100 AA06 CA01 FA03 FA12 FA19

JA01 JA67